

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (uspto)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G02B 6/20, 1/04, C08F 214/26		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31536
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1999 (24.06.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03707		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Dezember 1998 (14.12.98)			
(30) Prioritätsdaten:		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
297 22 130.2 15. Dezember 1997 (15.12.97) DE 197 56 197.7 17. Dezember 1997 (17.12.97) DE 197 57 683.4 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE 198 31 365.9 13. Juli 1998 (13.07.98) DE 198 44 153.3 25. September 1998 (25.09.98) DE			
(71)(72) Anmelder und Erfinder: NATH, Günther [DE/DE]; Otto-Heilmann-Strasse 3, D-82031 München (DE).			
(54) Title: LIGHT GUIDE WITH A LIQUID CORE			
(54) Bezeichnung: LICHTLEITER MIT FLÜSSIGEM KERN			
<div style="text-align: right;">(I)</div>			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to liquid light guides, consisting of a tubular sheath, an inner coating of said sheath and a light-conducting liquid inside the sheath. Novel perfluorinated homo- or copolymers are used for the inner coating, said homo- or copolymers containing dioxoles of general formula (I), wherein X₁, X₂, X₃, and X₄ have the following meanings: X₁ and X₂ represent F or C_nF_{2n+1}, independently of each other and X₁ or X₂ also represents O-C_nF_{2n+1}, and X₃ and X₄ represent F, C_nF_{2n+1} or O-C_nF_{2n+1} independently of each other, n being a whole number from 1 to 5. Fluorodioxoles in which X₁ and X₂ represent CF₃ and X₃ and X₄ represent F are excluded.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Es werden Flüssigkeitslichtleiter beschrieben, welche aus einem schlauchförmigen Mantel, einer Innenbeschichtung des Mantels und einer lichtleitenden Flüssigkeit im Innern des Mantels aufgebaut sind. Für die Innenbeschichtung werden neue perfluorierte Homo- oder Copolymere verwendet, welche Dioxole der allgemeinen Formel (I) enthalten, wobei X₁, X₂, X₃ und X₄ folgende Bedeutung haben: X₁ und X₂ stehen unabhängig voneinander für F oder C_nF_{2n+1} und X₁ oder X₂ auch für O-C_nF_{2n+1} und X₃ und X₄ unabhängig voneinander für F, C_nF_{2n+1} oder O-C_nF_{2n+1}, wobei n eine ganze Zahl von 1-5 bedeutet, ausgenommen Fluordioxole, in denen X₁ und X₂ für CF₃ sowie, X₃ und X₄ für F stehen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Lichtleiter mit flüssigem Kern

Die Erfindung betrifft einen Flüssigkeitslichtleiter gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

- 5 Lichtleiter mit flüssigem Kern sind allgemein bekannt. Sie bestehen in der Regel aus einem biegsamen Mantelschlauch mit einer Innenbeschichtung aus einem amorphen Polymer und einer lichtleitenden, wässrigen Lösung im Innern des Schlauchs.

Aus der deutschen Patentanmeldung DE-OS 42 33 087 ist ein Flüssigkeitslichtleiter bekannt, welcher einen zylindrischen schlauchartigen Mantel, bestehend
10 aus einem Fluorkohlenstoff-Polymer, und einen vom Mantel umgebenen Kern aus einer lichtleitenden wässrigen Lösung enthält. Der Mantel ist auf seiner Innenseite mit einer dünnen Schicht aus einem vollständig amorphen Copolymer, das auf einer Kombination von Tetrafluorethylen und einem perfluorierten zyklischen Ether
15 basiert, überzogen. Das Copolymer, aus dem die Innenschicht besteht, ist von der Firma DuPont unter dem Handelsnamen Teflon® AF erhältlich.

Teflon® AF läßt sich in bestimmten perfluorierten Flüssigkeiten nur im Bereich weniger Prozente lösen, wobei sich als Lösungsmittel die Fluorinert-Flüssigkeiten FC 72, FC 75 (Perfluoro n-butyl-tetrahydrofuran), FC 77 oder FC 40 von der Firma
20 3 M eignen. Das Aufbringen der AF-Schicht auf die Innenoberfläche eines Fluorkohlenstoff-Schlauches wie z.B. Teflon® FEP geschieht in einfacher Weise durch eine einmalige Benetzung der Schlauchinnenfläche mit der Teflon® AF-haltigen Lösung und anschließender Verdunstung des Lösungsmittels mit Hilfe eines Luftstromes oder Unterdrucks. Die Dicke der so erhaltenen Schicht beträgt
25 nur einige wenige μ , was im Falle eines Teflon® FEP-Substrat-Schlauches oder

eines Hyflon® MFA-Schlauches für die Glättung von Schlauchunebenheiten und für die Verbesserung der Totalreflexion von sichtbaren und ultravioletten Strahlen ausreichend ist, da sich FEP- und MFA-Schläuche mit einer sehr glatten Innen-

5 reflektierenden Teflon®-AF-Schicht bestehen in dem extrem niedrigen Brechungsindex des Materials im Bereich 1,29 - 1,32, der absoluten Transparenz, die mit Quarzglas vergleichbar ist, und der chemischen Inertheit. Als Flüssigkeiten für den Lichtleiter werden die bereits seit über zwanzig Jahren auf dem Markt bewährten, in DE 24 06 424 C2 und DE-OS 40 14 363.5 beschriebenen

10 wässrigen salzhaltigen Lösungen wie Chloride oder Phosphate wegen ihrer photochemischen Stabilität im ultravioletten Spektralbereich bevorzugt. Diese

Flüssigkeiten, wie z.B. CaCl_2 in H_2O , NaH_2PO_4 in H_2O , sollten einen Brechungsindex aufweisen, der höher ist als der der totalreflektierenden Teflon®

AF-Schicht, wobei wegen des extrem niedrigen Brechungsindex der Teflon® AF-

15 Schicht bereits Brechzahlen ab $n = 1,36$ für die Flüssigkeit verwendet werden können. Ein Wert von mindestens 50° für den optischen Aperturwinkel 2α sollte er-

reicht werden, wobei sich α mit Hilfe der einfachen Formel:

$$\sin \alpha = \sqrt{n_{\text{Kern}}^2 - n_{\text{Mantel}}^2}$$

berechnen läßt.

20 Flüssigkeitslichtleiter mit einem Kern, bestehend aus einer wässrigen Phosphat-Lösung wie z.B. einer Lösung von NaH_2PO_4 in Wasser, die eine besonders hohe photochemische Stabilität im kurzwelligen ultravioletten UVB und UVC Spektralbereich aufweist (s. P 40 14 363.5), lassen sich eigentlich nur durch

Verwendung einer totalreflektierenden Schicht mit einem Brechungsindex von etwa 1.31 wie z.B. mit Teflon® AF 1600 realisieren, da derartige Lösungen keinen wesentlich höheren Brechungsindex als $n = 1,38$ zulassen wegen Salzausfalls in der Kälte.

5 Die Verwendung von Teflon® AF für die Innenbeschichtung von Lichtleiter-
schläuchen ist jedoch nicht ganz unproblematisch.

Schichten, bestehend aus Teflon® AF, haften nur gut auf Substraten, die wie AF
ebenfalls aus Fluorkohlenstoff-Polymeren bestehen, insbesondere nach Durch-
führung eines Temperungsprozesses, bei welchem die Schicht und der
10 Substratschlauch auf Temperaturen bis über die Temperatur des Glasüberganges
(T_g) der verwendeten AF-Modifikation erhitzt werden müssen.

Bei dem die Haftung verbessernden und von DuPont vorgeschriebenen
Temperungsprozeß muß das System Schicht-Substrat auf Temperaturen über
160°C und je nach Modifikation des AF-Materials sogar über 240°C erhitzt werden,
15 was eigentlich nur von Substratmaterialien aus Fluorkohlenstoffpolymeren toleriert
wird.

Des weiteren ist die geringe Löslichkeit der Teflon® AF-Modifikationen in den
perfluorierten Lösungsmitteln FC75/FC77 (3M) zu nennen, die es nicht immer er-
laubt, vor allem bei Substratschläuchen aus Teflon® PFA, die erforderliche
20 Mindestschichtdicke von bis zu 5 μ durch einen einmaligen Benetzungsvorgang
der Schlauchinnenoberfläche mit der Teflon AF-Lösung zu erzeugen, vor allem bei
den AF-Modifikationen mit $T_g > 160^\circ\text{C}$.

Extrudierte Schläuche aus Teflon® PFA haben im Vergleich zu solchen aus
Teflon® FEP eine größere Rauigkeit der Innenoberfläche ($> 10^{-1} \mu$) und benötigen
25 daher für eine optimale optische Totalreflektion eine größere Dicke der

Innenschicht als beschichtete FEP-Schläuche.

Ein gravierender Nachteil von Teflon® AF besteht in seinem extrem hohen Preis von US\$ 10,00 pro Gramm, der bei der Herstellung der Flüssigkeitslichtleiter merklich zu Buche schlägt.

- 5 Es wäre auch wünschenswert, ein optisches Beschichtungsmaterial für die Totalreflexion auch für andere Substratmaterialien als Teflon® FEP zur Verfügung zu haben, um Flüssigkeitslichtleiter mit anderen mechanischen Eigenschaften wie z.B. erhöhter Flexibilität herstellen zu können. Ein derartiges Beschichtungsmaterial sollte eine gegenüber Teflon AF wesentlich erhöhte Löslichkeit in fluorierten
- 10 Flüssigkeiten besitzen, so daß durch einen einmaligen Benetzungsvorgang Schichtdicken bis zu 5 µ erzielt werden können, wie sie z.B. für die Beschichtung von Teflon® PFA- oder THV (3M)-Schläuchen erforderlich sind.
- Dieses Beschichtungsmaterial wäre vorzugsweise ein perfluoriertes amorphes Polymer, welches eine Glasübergangstemperatur deutlich unterhalb 160°C
- 15 aufweist, so daß auch Substratmaterialien aus THV (3M), Polyurethan, Polyolefin, Polyethylen, Silikon und andere verwendet werden können, welche thermisch weniger belastbar sind. Solche Substratmaterialien erfordern schon wegen ihres wesentlich höheren Brechungsindex drastisch höhere Schichtdicken, da sie im Gegensatz zu den perfluorierten Substratschläuchen wie Teflon® FEP keinerlei
- 20 unterstützende Funktion bei der Totalreflexion ausüben, insbesondere dann, wenn ihr Brechungsindex höher ist als der der Füllflüssigkeit.

Des weiteren sollte ein solches zu Teflon® AF alternatives perfluoriertes Beschichtungsmaterial weitestgehend transparent oder amorph sein, einen Brechungsindex besitzen, der möglichst unterhalb dem von H₂O liegt und ebenfalls wie Teflon® AF

in gewissen perfluorierten Flüssigkeiten wie FC 75 oder FC 77 von 3M, vorzugsweise aber in erhöhtem Maße, löslich sein, so daß ein einfaches Beschichtungsverfahren für die Innenoberfläche von Plastik-Schläuchen durch einmalige Benetzung mit der Lösung des amorphen Fluorpolymers möglich ist.

- 5 Letztlich wäre es wünschenswert, wenn das zu AF alternative perfluorierte amorphe Copolymer einfacher herzustellen wäre und somit auf dem Markt zu einem Preis deutlich unterhalb 10,00 US\$/g angeboten werden könnte.

Natürlich ist auch wichtig, daß das alternative Beschichtungsmaterial auf Teflon®

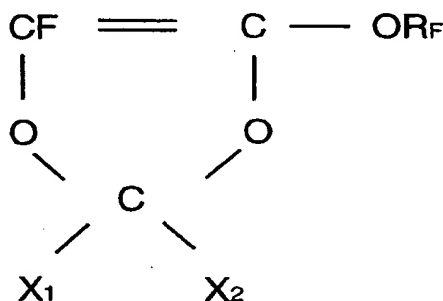
FEP oder Hyflon® MFA oder THV (3M), den wichtigsten Schläuchmaterialien für

- 10 Flüssigkeitslichtleiter, gut haftet, auf jeden Fall aber nach Durchführung eines Temperungsprozesses oberhalb der Glasübergangstemperatur des Beschichtungsmaterials.

Von der Firma Ausimont S.p.A. wird in der EO O 633 257 B1 und in der EP 0 803

557 A1 ein perfluoriertes Copolymer von Tetrafluorethylen (TFE) beschrieben,

- 15 welches neben TFE noch ein weiteres perfluoriertes Monomer in Form eines zyklischen perfluorierten Fluordioxols mit folgender Struktur enthält:



wobei R_F ein Perfluoralkyl mit 1 - 5 C-Atomen und $X_1 X_2$ unabhängig voneinander -F oder $-\text{CF}_3$ sein können.

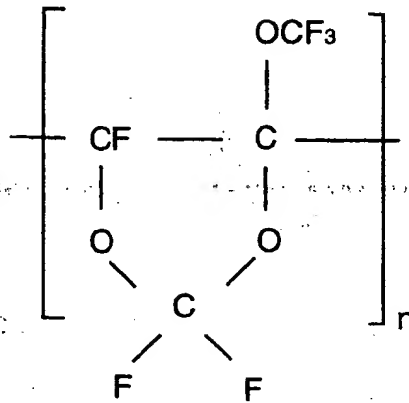
Neben diesem neuen zyklischen perfluorierten Fluordioxol können anstelle von oder zusätzlich zu TFE noch weitere Einheiten von perfluorierten Monomeren wie Hexafluorpropylen (HFP) oder Perfluoralkylvinyläther oder Perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD) in dem Copolymer enthalten sein.

5 Man kann die quantitative Zusammensetzung dieses perfluorierten Copolymers aus den genannten Monomer-Komponenten so variieren, daß man ein weitestgehend amorphes Material erhält, welches in der Flüssigkeit FC 75 (3M) im Prozentbereich, und zwar bis zu 20%!, löslich ist, einen optischen Brechungsindex (gemessen bei $\lambda = 400\text{nm}$) zwischen 1,318 - 1,328 aufweist, eine hervorragende
10 Transparenz im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich hat und darüber hinaus eine Glasübergangstemperatur zwischen 60°C und 170°C je nach quantitativer molekularer Zusammensetzung besitzt.

Bevorzugt werden die Fluordioxole, bei denen X_1 und X_2 aus F bestehen und R_F aus CF_3 oder C_2F_5 besteht. Weiterhin werden Copolymere aus Einheiten von TFE
15 und dem Fluordioxol bevorzugt, bei denen der molare Anteil des Fluordioxols zwischen 40% und 100 % liegt, die eine äußerst geringe Restkristallinität besitzen und die sich zu mehr als 10 Gewichtsprozenten in perfluorierten Flüssigkeiten, wie z.B. FC 75 (3M) oder in niedrig siedenden Perfluoropolyäthern, wie z.B. Galden® D80, gut lösen lassen und somit eine wesentlich höhere Löslichkeit als Teflon® AF
20 aufweisen, und zwar bei vergleichbaren Werten der Viskosität der Lösungen. Der Handelsname für die Copolymere bestehend aus den Monomer-Komponenten TFE und dem neuen Fluordioxol ist Hyflon® AD.

Darüber hinaus wird in der EP O 633 257 B1 und in der EP 0 803 557 A1 ein Homopolymer aus dem 2,2,4-Trifluoro-5-trifluoromethoxy-1,3-dioxol beschrieben

(abgekürzt TTD), welches folgende Struktur hat:

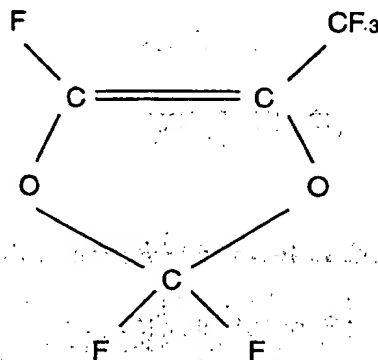


10 Für $n > 10$ ist dieses Homopolymer ein amorphes festes Fluorpolymer, welches glasklar ist, sich in gewissen perfluorierten Flüssigkeiten wie z.B. FC 75 (3M) in einem hohen Prozentbereich löst, einen sehr niedrigen Brechungsindex besitzt ($n \sim 1,32$) und sich somit ebenso wie die vorher beschriebenen Copolymere TFE/TTD für optische Beschichtungen durch einfaches Benetzen eines Substrats mit dem
15 gelösten Polymer eignet.

Da diese Ausimont-Materialien nicht, wie Teflon® AF, die technisch schwer zu beherrschende Monomer-Komponente PDD (Perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxol) enthalten, lassen sie sich auch einfacher herstellen, und man könnte sie zumindest prinzipiell auch preiswerter anbieten.

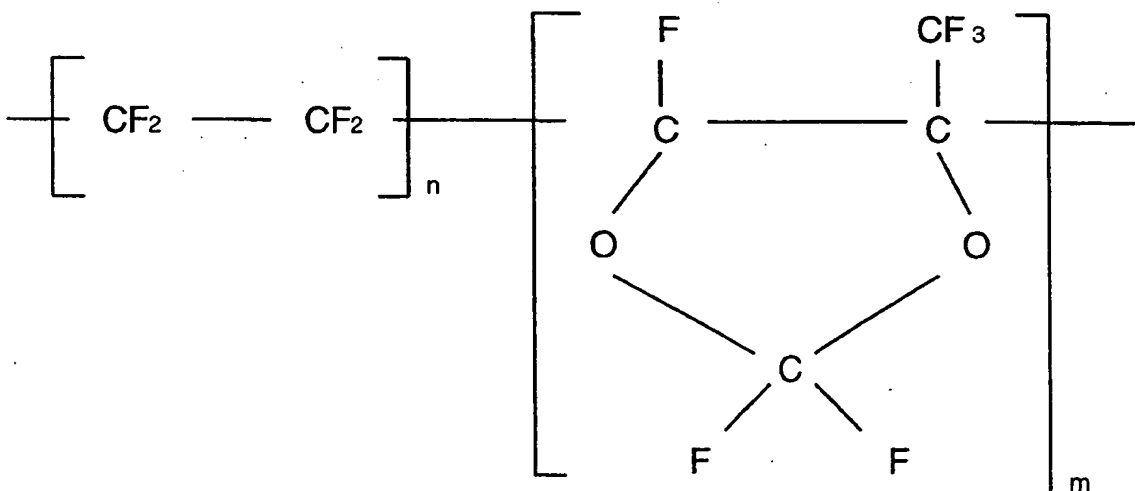
20 Die Haftung des amorphen Copolymers Hyflon® AD von Ausimont, bestehend aus Einheiten von Tetrafluorethylen und dem Fluordioxol TTD oder einem Homopolymeren aus TTD-Einheiten, auf den Innenflächen der für Flüssigkeitslichtleiter bevorzugten Schlauchmaterialien aus Fluorkohlenstoff-Polymeren wie z.B. Teflon® FEP, Hyflon® MFA, THV (3M) ist hervorragend, insbesondere nach Temperung
25 oberhalb der Glasübergangstemperatur der verwendeten Modifikation.

Des weiteren wurde auf dem "12th European Symposium on Fluorine Chemistry", Berlin, Germany, August 29 - September 2, 1998, PI - 32 (Abstracts), von der Firma Ausimont ein neues Fluordioxol: Perfluoro-4-methyl-1,3-dioxol vorgestellt, welches folgende Struktur hat (der Einfachheit halber im folgenden PMD genannt):



Dieses neue Fluordioxol kann mit Tetrafluorethylen copolymerisiert werden, wobei sich neue amorphe perfluorierte Copolymere mit besonders hohen Glasübergangstemperaturen T_g und besonders niedrigem optischem Brechungsindex herstellen lassen, vergleichbar den niedrigen Brechwerten von Teflon® AF.

Die Löslichkeit dieser neuen Copolymeren:

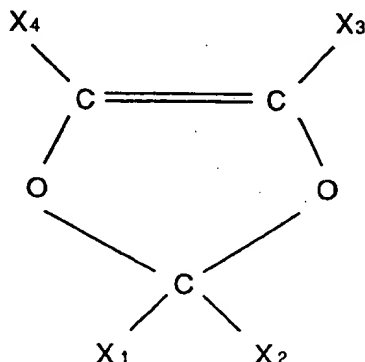


in den perfluorierten Flüssigkeiten FC 75 und FC 77 von 3M ist zwar nicht so hoch wie die von Hyflon® AD, aber immer noch ausreichend hoch für die Innenbeschichtung perfluorierter Mantelschläuche aus Teflon® FEP oder Hyflon® MFA, den wichtigsten Substratmaterialien für Flüssigkeitslichtleiter.

Es lassen sich auch mit diesen neuen amorphen Copolymeren durch einen einmaligen Benetzungsvorgang Schichtdicken im Bereich von einigen μ erzielen, wobei die Haftung der Schicht auf den perfluorierten Substratmaterialien Teflon® FEP und Hyflon® MFA insbesondere nach Temperung oberhalb der Glasübergangstemperatur T_g des Schichtmaterials hervorragend ist.

Neben dem zyklischen perfluorierten Fluordioxol PMD können anstelle von oder zusätzlich zu TFE noch weitere Einheiten von perfluorierten Monomeren wie Hexafluorpropylen (FEP) oder Perfluoralkylvinyläther oder Perfluoro-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD) in dem Copolymer enthalten sein.

Generell lassen sich die von dem Fluordioxol PDD, welches in Teflon® AF enthalten ist, abweichenden Fluordioxole, die ebenfalls mit TFE zu neuen amorphen, perfluorierten Materialien kopolymerisiert werden können, die auch in gewissen perfluorierten Flüssigkeiten wie z.B. in FC 75 von 3M löslich sind und sich somit für Beschichtungen aus flüssiger Phase eignen, in der folgenden Weise allgemein darstellen:



enthalten, wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 folgende Bedeutung haben:

X_1 und X_2 stehen unabhängig voneinander für F oder $C_n F_{2n+1}$ und

X_1 oder X_2 auch für $O-C_n F_{2n+1}$ und

X_3 und X_4 unabhängig voneinander für F, $C_n F_{2n+1}$ oder $O-C_n F_{2n+1}$,

5 wobei n eine ganze Zahl von 1- 5 bedeutet,

ausgenommen Fluordioxole, in denen

X_1 und X_2 für CF_3 sowie

X_3 und X_4 für F stehen (= Teflon® AF).

Die Verbesserung der Transmission von bekannten Flüssigkeitslichtleitern,

10 bestehend aus Teflon® FEP- oder Hyflon® MFA-Schläuchen, gefüllt mit wässrigen

salzhaltigen Lösungen, sowie die Erhöhung der numerischen Apertur der

Lichtleiter durch Innenbeschichtung der Schläuche mit den neuen Ausimont-

Copolymeren TFE/TTD bzw. TFE/Perfluoro-4-methyl-1,3-dioxol ist ähnlich gut wie

bei der Innenbeschichtung mit Teflon® AF so wie beschrieben in P 42 33 087.

15 Besonders vorteilhaft ist jedoch, daß man jetzt z.B. mit dem gelösten Copolymer

TFE/TTD aufgrund seiner im Vergleich zu Teflon® AF wesentlich höheren

Löslichkeit nicht nur Schläuche aus Teflon® FEP, sondern auch solche aus

Teflon® PFA und THV (3M) in einfacher Weise durch einen einmaligen

Benetzungsvorgang mit einer Innenschicht von bis zu 5 µ Dicke und sogar darüber

20 hinaus versehen kann, was auch die Verwendung derartiger beschichteter

Schläuche als Mantelschläuche für Flüssigkeitslichtleiter mit optimaler

Transmission gestattet. Auch kann man dünnere Kapillarschläuche ($\varnothing < 3\text{mm}$) aus

Fluorkohlenstoff-Polymeren mit dem Ausimont Copolymer TFE/TTD leichter

beschichten als mit Teflon® AF, weil hierfür die geringere Viskosität der Ausimont Polymerlösung bei gleichzeitig höherem Feststoffgehalt sehr günstig wirkt, und somit die Erzeugung einer ausreichenden Schichtdicke von einigen μ möglich ist.

Überraschenderweise läßt sich zu dem Copolymeren TFE/TTD bzw. dem Homo-

- 5 polymeren von TTD oder dem Copolymeren TFE/Perfluoro-4-methyl-1,3-dioxol (TFE/PMD) ein Perfluorpolyether (PFPE), wie z.B. Galden® (Ausimont) oder Fomblin® (Ausimont) oder Krytox® (DuPont) oder Demnum® (Daikin) beimischen, wobei man bis zu 200 Gewichtsprozent des PFPE beimischen kann, um auf diese Weise die Kosten für eine Schicht mit definierter Schichtdicke weiter abzusenken.

- 10 Die Mischschicht läßt sich in einfacher Weise herstellen, durch Beigabe einer entsprechenden Menge des PFPE in die TFE/TTD- bzw. TFE/PDM- FC75-Lösung. Vorzugsweise hat der beigemischte PFPE einen Siedepunkt $> 220^{\circ}\text{C}$, noch besser $> 250^{\circ}\text{C}$, so daß der PFPE bei Erwärmung nicht aus der Schicht ausdiffundiert und permanent in der Schicht verbleibt, auch nach Temperung bei 180°C .

- 15 Ebenfalls ist es unerwarteterweise möglich, eine transparente Mischschicht herzustellen, welche sowohl Anteile eines Copolymers von TFE/PDD (Teflon® AF) als auch Anteile von TFE/TTD (Ausimont Hyflon® AD) oder TFE/PDM enthält, d.h., man kann eine Lösung in FC 75 herstellen, in der sowohl Teflon® AF als auch Hyflon® AD und/oder TFE/PDM gelöst sind. Auf diese Weise erhält man nach
- 20 Abdunstung von FC 75 Schichten, welche zwar nicht amorph, aber doch sehr transparent sind und alle denkbaren Zwischenwerte des Brechungsindex zwischen AF und AD je nach Mischungsverhältnis aufweisen können.

In einem ersten Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Flüssigkeitslichtleiters besteht der schlauchförmige Mantel aus Teflon® FEP oder Hyflon® MFA

- 25 und weist folgende Maße auf: $\varnothing_i = 5\text{mm}$, $\varnothing_a = 6\text{mm}$, $L = 3000\text{mm}$. Auf seiner

Innenoberfläche ist der FEP-Schlauch mit einer ca 3 - 4 μ dicken Schicht aus dem Ausimont-Copolymer TFE/Fluordioxol TTD mit einem TTD-Gehalt von 60 Mol Prozent (Handelsname: Hyflon® AD 60) versehen, welche aus Lösung durch einfaches Benetzen der Schlauchinnenfläche mit dem gelösten Polymer und anschließender Verdunstung des perfluorierten Lösungsmittels (FC 75 von 3M) hergestellt wird.

Eine anschließende Temperung des mit dem Copolymer TFE/TTD beschichteten Schlauches oberhalb der Glasübergangstemperatur des Copolymers bei ca.

145°C - 180°C verbessert ganz wesentlich die Haftung der Schicht auf dem

Substrat. Nach dem Tempern wird der beschichtete FEP-Schlauch mit einer wässrigen ionischen Lösung, z.B. mit einer wässrigen CaCl_2 ($n = 1,435$) oder

NaH_2PO_4 ($n = 1,38$) Lösung gefüllt, wobei die offenen Enden des FEP-Schlauches

in bekannter Weise mit zylindrischen polierten Stöpseln aus Quarzglas abgedichtet werden.

Statt wässriger ionischer Salzlösungen können als Füllflüssigkeiten auch Glykole wie z.B. Triethylenglykol oder DMSO mit Zusätzen von Wasser verwendet werden.

Auch reines Wasser als Füllflüssigkeit weist schon eine geringe Lichtleitung auf wegen des kleineren Brechungsindex des amorphen Copolymers (TFE/TTD) bzw. Homopolymers (TTD) von Ausimont.

In den verschiedenen Füllflüssigkeiten vorkommendes H_2O kann auch teilweise oder ganz durch D_2O ersetzt werden, was eine Verbesserung der Transmission im roten Spektralbereich zur Folge hat.

Die Transmission eines derartigen, mit dem Copolymer TFE/TTD innen beschichteten Flüssigkeitslichtleiters im blauen und auch im nahen ultravioletten

Spektralbereich etwa von 320- 400 nm) beträgt 80%, wobei nur 65% Transmission gemessen wird, wenn der FEP-Schlauch innen nicht beschichtet ist. Die Flüssigkeit ist in diesem Ausführungsbeispiel eine wässrige CaCl_2 -Lösung mit $n = 1.435$, die in den letzten 20 Jahren auf dem Markt fast ausschließlich benützte Standardflüssigkeit für Flüssigkeitslichtleiter mit Teflon® FEP-Schlauch.

Die Biegeverluste eines derartigen beschichteten Flüssigkeitslichtleiters (Dicke der Schicht = 4μ , n Schicht = 1,323) reduzieren sich um ca. 100% gegenüber dem unbeschichteten Lichtleiter.

In einem zweiten Ausführungsbeispiel eines Flüssigkeitslichtleiters gemäß der Erfindung ist der schlauchförmige Mantel ebenfalls wie im ersten Beispiel ein Teflon® FEP-Schlauch mit den Maßen: $\varnothing = 5\text{mm}$, $L = 3000\text{mm}$, der auf seiner Innenoberfläche mit einer Mischung aus Teflon® AF 1600 (zu 40 Gewichtsprozenten) und Hyflon® AD 60 (zu 60 Gewichtsprozenten) beschichtet ist. Die Dicke der Schicht beträgt $4,5\mu$. Der optische Brechungsindex der Schicht beträgt $n = 1.317$. Die Füllflüssigkeit ist wieder, wie im ersten Beispiel, $\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}$, $n = 1.435$.

Die Transmission dieses Flüssigkeitslichtleiters beträgt ebenfalls 80% im blauen Spektralbereich und stellt somit ebenfalls einen Spitzenwert für innen beschichtete Flüssigkeitslichtleiter dar.

Der Vorteil der Mischschicht besteht darin, daß durch das Mischungsverhältnis AD zu AF sowohl der Brechungsindex als auch die Dicke der Schicht je nach Notwendigkeit für optimale Transmission eingestellt werden können. Die Haftung

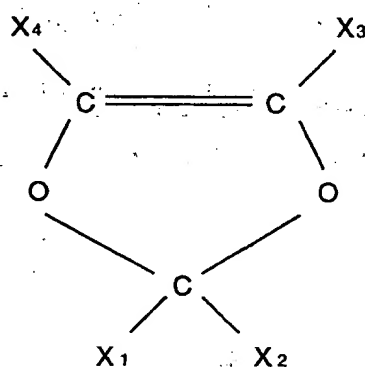
der Mischschicht auf Schläuchen aus Kohlenstoff Fluor Polymeren, wie z.B. Teflon® FEP oder Hyflon® MFA, ist vor allem nach Temperung oberhalb 160°C hervorragend.

Es ist auch möglich, Mischschichten herzustellen, welche nicht nur die Komponenten Hyflon® AD und/oder TFE/PDM und Teflon® AF, sondern zusätzlich noch als
5 dritte Komponente einen der oben erwähnten hochsiedenden Perfluorpolyether (PFPE) wie Fomblin®, Galden®, Kytex® oder Demnum® als permanenten Bestandteil enthalten.

Alle vier Materialien: Hyflon® AD, TFE/PDM, Teflon® AF und PFPE lassen sich
10 gleichzeitig in der perfluorierten Flüssigkeit (z.B. FC75 oder FC77 von 3M) im Prozentbereich lösen, und die komplexe Schicht kann in einfacher Weise durch einmaliges Benetzen der Schlauchinnenoberfläche mit der Lösung und darauf folgendem Abdunsten des Lösungsmittels FC 77 hergestellt werden. Die permanente Anwesenheit des PFPE-Öls in der getrockneten und getemperten Schicht
15 erlaubt es, die elastischen Eigenschaften und die Haftfähigkeit der Schicht auf der jeweiligen Substratunterlage günstig zu beeinflussen. Die Schicht wird durch das PFPE elastischer und klebriger und somit besser haftend auf nicht perfluorierten Substratunterlagen, welche z.B. nur teilfluoriert sein können oder überhaupt kein Fluor enthalten.

Patentanprüche

1. Flüssigkeitslichtleiter aus einem zylindrischen, schlauchförmigen Mantel aus Plastik oder Glas, der innen mit einer Flüssigkeit mit einem Brechungsindex von $n > 1,33$ gefüllt ist, wobei der Mantel auf seiner Innenoberfläche mit einer dünnen Schicht aus einem perfluorierten, amorphen Fluorkohlenstoff-Polymer mit möglichst geringer Restkristallinität, hoher Transparenz und mit einem Brechungsindex von $n < 1,33$ beschichtet ist, dadurch gekennzeichnet, daß das perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer bis zu 100 Mol% eines perfluorierten, zyklischen Monomers enthält, welches aus der Gruppe der Fluordioxole stammt und die Struktur (I)



aufweist, worin

X_1 und X_2 unabhängig voneinander für F oder C_nF_{2n+1} und

X_1 oder X_2 auch für $O-C_nF_{2n+1}$ und

X_3 und X_4

unabhängig voneinander für F, C_nF_{2n+1} oder $O-C_nF_{2n+1}$ stehen,

wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

ausgenommen Fluordioxole, in denen

X_1 und X_2 für CF_3 sowie

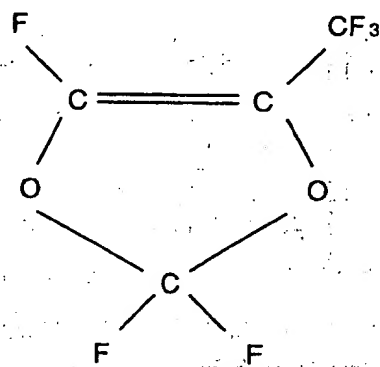
X_3 und X_4 für F stehen (=Teflon® AF).

5

2. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer bis zu 100 Mol% Monomereinheiten des Fluor-Dioxols Perfluoro-4-methyl-1,3-dioxol mit der Formel

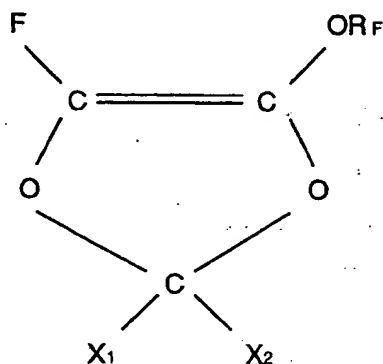
10

15



enthält.

3. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer bis zu 100 Mol% Monomereinheiten der Formel



enthält, worin R_F ein Perfluoralkyl mit 1 bis 5 C-Atomen ist und X_1 bzw. X_2 für F und/oder CF_3 steht.

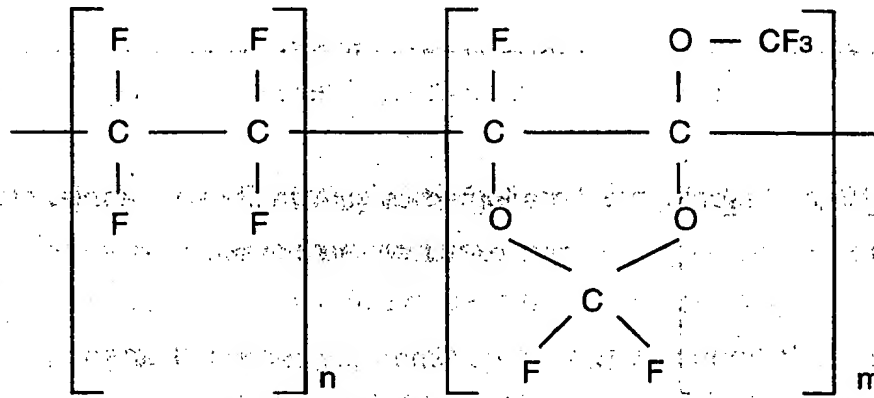
4. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Polymer das Homopolymer 2,2,4-Trifluor-5-trifluormethoxy-1,3-dioxol (TTD) enthält

5. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer neben dem Fluordioxol gemäß Anspruch 1 weitere copolymerisierbare, perfluorierte Monomer-Einheiten wie Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Perfluor-2,2-dimethyl-1,3-dioxol (PDD) und/oder Perfluoralkylvinylether enthält.

6. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer als Monomer-Einheiten Tetrafluor-

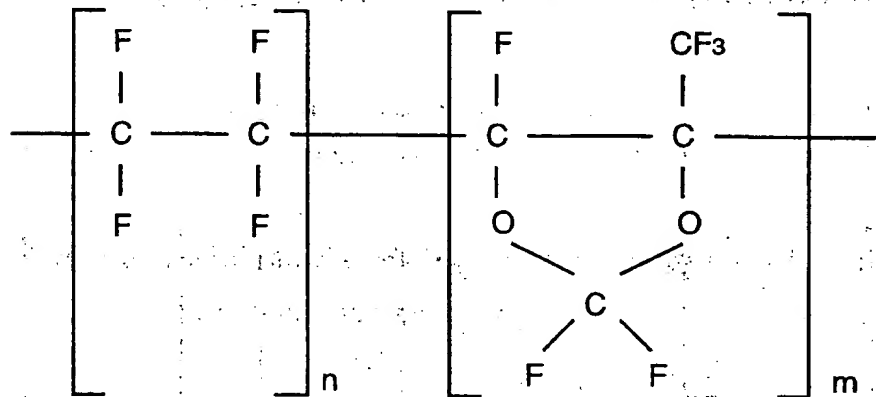
ethylen (TFE) und das Fluordioxol gemäß Anspruch 1 umfaßt.

7. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer ein Copolymer enthält, welches aus den Monomereinheiten von TFE und TTD zusammengesetzt ist und folgende Strukturformel hat:



wobei vorzugsweise die Werte für n bzw. m so gewählt sind, daß etwa 60 Mol% TTD in dem Copolymer vorliegen (Hyflon® AD 60).

8. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer ein Copolymer enthält, welches aus den Monomereinheiten von TFE und Perfluoro-4-methyl-1,3-dioxol zusammengesetzt ist und folgende Strukturformel hat:



9. Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer als Monomer-Einheiten mindestens zwei Fluordioxole unterschiedlicher Struktur umfaßt.
10. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Monomer-Einheit im perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer Tetrafluorethylen vorhanden ist.
11. Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Fluordioxol in dem die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer mindestens 8 Mol%, vorzugsweise 10 bis 100 Mol% und insbesondere 20 bis 95 Mol% beträgt.

12. Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Fluordioxols TTD zwischen 30 und 95%, vorzugsweise zwischen 50 und 95%, bezogen auf das Molgewicht des die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymers beträgt und daß die Glasübergangstemperatur größer als 80°C ist.

13. Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymers zwischen 60 und 240°C, vorzugsweise unterhalb 220°C liegt.

14. Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Glasübergangstemperatur des die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymers zwischen 60 und 170°C liegt.

15. Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schicht aus dem perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer ein hochviskoser Perfluorpolyether mit einem Siedepunkt von mindestens 220°C, wie z.B. Galden® (Ausimont), Fomblin® (Ausimont), Krytox® (DuPont) oder Demnum® (Daikin) beigemischt ist.

16. Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Perfluorpolyether, welcher dem die Schicht bildenden perfluorierten Fluorkohlenstoff-Polymer beigemischt ist, in einem Gewichtsanteil von 5% bis 200%, gemessen an dem festen Polymerbestandteil der Schicht, enthalten ist.

17.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht bildende perfluorierte Fluorkohlenstoff-Polymer zusätzlich das amorphe Copolymer Teflon® AF enthält.

5

18.Flüssigkeitslichtleiter nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das amorphe Copolymer Teflon® AF in der Schicht mit einem Gewichtsanteil zwischen 5% und 80% enthalten ist und daß die Glasübergangstemperatur der Teflon® AF-Modifikation zwischen 120°C und 240°C liegt.

10

19.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schicht zwischen 0,1 µ und 10 µ liegt.

15

20.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Schicht 2 - 6 µ beträgt.

21.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zylindrische, schlauchförmige Mantel aus einem Fluorkohlenstoff-Polymer wie Teflon® FEP, Hyflon® MFA, Teflon® PFA, Teflon® PTFE, Teflon® ETFE, Teflon® PCTFE oder THV® (3M) besteht.

25

22.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der zylindrische, schlauchförmige Mantel aus Glas oder aus einem nicht fluorhaltigen Plastikmaterial wie PVC, Polyolefin, Polyethylen, Polyurethan oder Silikon besteht.

30

23.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden

den Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die den Innenraum des schlauchförmigen, innen beschichteten Mantels ausfüllende Flüssigkeit Wasser oder eine wässrige salzhaltige Lösung von z.B. CaCl_2 und/oder CaBr_2 oder NaH_2PO_4 ist, wobei

5 Wasser auch schweres Wasser oder eine Mischung aus Wasser und schwerem Wasser sein kann.

24.Flüssigkeitslichtleiter nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkeit
10 Glykol, wie Triethylenglykol, oder Dimethylsulfoxid (DMSO) enthält.

25.Verwendung von perfluorierten Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 1 - 18 für die Innenbeschichtung von flexiblen
15 Mantelschläuchen für Flüssigkeitslichtleiter, wobei die Innenbeschichtung eine Dicke von 0,1 - 10 μ besitzt und die innere Totalreflexionsschicht des Flüssigkeitslichtleiters bildet, wobei die Totalreflexionsschicht einen kleineren Brechungsindex als die Flüssigkeit besitzt.

20

26.Verwendung von perfluorierten Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß die zu beschichtenden flexiblen Mantelschläuche der Flüssigkeitslichtleiter aus Fluorkohlenstoff-Polymeren bestehen.

25

27.Verwendung von perfluorierten Homo- oder Copolymeren nach Anspruch 25 zur Herstellung von Flüssigkeitslichtleitern, dadurch gekennzeichnet, daß das Homo- oder Copolymere in einer fluorierten oder perfluorierten Flüssigkeit im
30 Konzentrationsbereich von mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 2,0 Gew.% gelöst wird und daß die Innenbeschichtung der Mantelschläuche der Flüssigkeits-

lichtleiter durch Benetzung der Schlauchinnenoberfläche mit dieser Lösung und anschließender Verdampfung des Lösungsmittels sowie einer darauf folgenden Temperung des beschichteten Schlauchs erfolgt.

5

28. Verwendung der Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 24 zum technischen Kleben durch lichtinduzierte Polymerisation, vorzugsweise im UV- bzw. Blaulichtbereich, insbesondere im Spektralbereich von 250 bis 500nm.

10

29. Verwendung der Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 24 zur technischen Endoskopie.

15

30. Verwendung der Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 - 24 zur medizinischen Endoskopie.

31. Verwendung der Flüssigkeitslichtleiter nach einem der Ansprüche 1 bis 24 zur Härtung von Zahnfüllungen durch lichtinduzierte Polymerisation von dentalen Kompositmaterialien, vorzugsweise im Blaulichtbereich (400 - 500 nm).

20

32. Verwendung von Flüssigkeitslichtleitern nach einem der Ansprüche 1 - 24 zum Bleichen von Zähnen, vorzugsweise im UVA- oder im Blaulichtbereich.

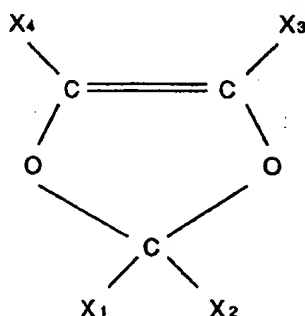
25


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : G02B 6/20, 1/04, C08F 214/26 // C08L 45:00		A3	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/31536															
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	24. Juni 1999 (24.06.99)															
(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/DE98/03707																	
(22) Internationales Anmeldedatum:	14. Dezember 1998 (14.12.98)																	
(30) Prioritätsdaten:	<table border="0"> <tr> <td>297 22 130.2</td> <td>15. Dezember 1997 (15.12.97)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>197 56 197.7</td> <td>17. Dezember 1997 (17.12.97)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>197 57 683.4</td> <td>23. Dezember 1997 (23.12.97)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>198 31 365.9</td> <td>13. Juli 1998 (13.07.98)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>198 44 153.3</td> <td>25. September 1998 (25.09.98)</td> <td>DE</td> </tr> </table>			297 22 130.2	15. Dezember 1997 (15.12.97)	DE	197 56 197.7	17. Dezember 1997 (17.12.97)	DE	197 57 683.4	23. Dezember 1997 (23.12.97)	DE	198 31 365.9	13. Juli 1998 (13.07.98)	DE	198 44 153.3	25. September 1998 (25.09.98)	DE
297 22 130.2	15. Dezember 1997 (15.12.97)	DE																
197 56 197.7	17. Dezember 1997 (17.12.97)	DE																
197 57 683.4	23. Dezember 1997 (23.12.97)	DE																
198 31 365.9	13. Juli 1998 (13.07.98)	DE																
198 44 153.3	25. September 1998 (25.09.98)	DE																
(71)(72) Anmelder und Erfinder: NATH, Günther [DE/DE]; Otto-Heilmann-Strasse 3, D-82031 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe- richts: 26. August 1999 (26.08.99)																

(54) Title: LIGHT GUIDE WITH A LIQUID CORE

(54) Bezeichnung: LICHTLEITER MIT FLÜSSIGEM KERN



(I)

(57) Abstract

The invention relates to liquid light guides, consisting of a tubular sheath, an inner coating of said sheath and a light-conducting liquid inside the sheath. Novel perfluorinated homo- or copolymers are used for the inner coating, said homo- or copolymers containing dioxoles of general formula (I), wherein X_1 , X_2 , X_3 , and X_4 have the following meanings: X_1 and X_2 represent F or C_nF_{2n+1} , independently of each other and X_1 or X_2 also represents $O-C_nF_{2n+1}$, and X_3 and X_4 represent F, C_nF_{2n+1} or $O-C_nF_{2n+1}$ independently of each other, n being a whole number from 1 to 5. Fluorodioxoles in which X_1 and X_2 represent CF_3 and X_3 and X_4 represent F are excluded.

(57) Zusammenfassung

Es werden Flüssigkeitslichtleiter beschrieben, welche aus einem schlauchförmigen Mantel, einer Innenbeschichtung des Mantels und einer lichtleitenden Flüssigkeit im Innern des Mantels aufgebaut sind. Für die Innenbeschichtung werden neue perfluorierte Homo- oder Copolymere verwendet, welche Dioxole der allgemeinen Formel (I) enthalten, wobei X_1 , X_2 , X_3 und X_4 folgende Bedeutung haben: X_1 und X_2 stehen unabhängig voneinander für F oder C_nF_{2n+1} und X_1 oder X_2 auch für $O-C_nF_{2n+1}$ und X_3 und X_4 unabhängig voneinander für F, C_nF_{2n+1} oder $O-C_nF_{2n+1}$, wobei n eine ganze Zahl von 1-5 bedeutet, ausgenommen Fluordioxole, in denen X_1 und X_2 für CF_3 sowie, X_3 und X_4 für F stehen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 98/03707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 G02B6/20 G02B1/04 C08F214/26 //C08L45:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G02B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 438 170 A (MITSUBISHI RAYON CO) 24 July 1991 see claims 1,4	1,2
Y	EP 0 421 387 A (MITSUBISHI RAYON CO) 10 April 1991 see claim 1	1,2
A	EP 0 459 132 A (MITSUBISHI RAYON CO) 4 December 1991 see claim 1 see page 4, line 57 - page 5, line 1	1
A	EP 0 349 126 A (MITSUBISHI RAYON CO) 3 January 1990 see claims 1,2 see examples	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 June 1999

Date of mailing of the international search report

25/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No

PCT/DE 98/03707

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 645 406 A (DU PONT) 29 March 1995 see claims 1,7	1
A	US 5 412 750 A (NATH GUENTHER) 2 May 1995 see claim 1	1
A	EP 0 357 354 A (MITSUBISHI RAYON CO) 7 March 1990 see claim 4	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/03707

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0438170	A	24-07-1991	JP 2849646 B JP 3259103 A CA 2034555 A DE 9100573 U US 5111526 A	20-01-1999 19-11-1991 20-07-1991 11-04-1991 05-05-1992
EP 0421387	A	10-04-1991	JP 3123304 A US 5121461 A	27-05-1991 09-06-1992
EP 0459132	A	04-12-1991	JP 2821935 B JP 4001704 A CA 2040769 A US 5080508 A	05-11-1998 07-01-1992 20-10-1991 14-01-1992
EP 0349126	A	03-01-1990	JP 1302303 A CA 1339175 A	06-12-1989 29-07-1997
EP 0645406	A	29-03-1995	NONE	
US 5412750	A	02-05-1995	JP 7218741 A	18-08-1995
EP 0357354	A	07-03-1990	DE 68919032 D DE 68919032 T JP 2114928 C JP 2153964 A JP 8019317 B US 5117480 A US 5223561 A	01-12-1994 08-06-1995 06-12-1996 13-06-1990 28-02-1996 26-05-1992 29-06-1993

PCT/DE 98/03707

IPK 6 G02B6/20 G02B1/04 C08F214/26 //C08L45:00

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 645 406 A (DU PONT) 29. März 1995 siehe Ansprüche 1,7 ---	1
A	US 5 412 750 A (NATH GUENTHER) 2. Mai 1995 siehe Anspruch 1 ---	1
A	EP 0 357 354 A (MITSUBISHI RAYON CO) 7. März 1990 siehe Anspruch 4 -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03707

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0438170 A	24-07-1991	JP 2849646 B	20-01-1999
		JP 3259103 A	19-11-1991
		CA 2034555 A	20-07-1991
		DE 9100573 U	11-04-1991
		US 5111526 A	05-05-1992
EP 0421387 A	10-04-1991	JP 3123304 A	27-05-1991
		US 5121461 A	09-06-1992
EP 0459132 A	04-12-1991	JP 2821935 B	05-11-1998
		JP 4001704 A	07-01-1992
		CA 2040769 A	20-10-1991
		US 5080508 A	14-01-1992
EP 0349126 A	03-01-1990	JP 1302303 A	06-12-1989
		CA 1339175 A	29-07-1997
EP 0645406 A	29-03-1995	KEINE	
US 5412750 A	02-05-1995	JP 7218741 A	18-08-1995
EP 0357354 A	07-03-1990	DE 68919032 D	01-12-1994
		DE 68919032 T	08-06-1995
		JP 2114928 C	06-12-1996
		JP 2153964 A	13-06-1990
		JP 8019317 B	28-02-1996
		US 5117480 A	26-05-1992
		US 5223561 A	29-06-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)